

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-186791

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-186791 ]

出 願 人

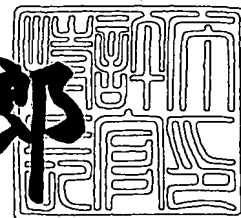
Applicant(s):

ソニー株式会社

2003年 4月11日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3025531

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0290435402  
【提出日】 平成14年 6月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01F 10/08  
H01L 43/08  
G11C 11/15

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 肥後 豊

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 細見 政功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 大場 和博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 曾根 威之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 別所 和宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社

内

【氏名】 山元 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 水口 徹也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 鹿野 博司

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100122884

【弁理士】

【氏名又は名称】 角田 芳末

【電話番号】 03-3343-5821

【選任した代理人】

【識別番号】 100113516

【弁理士】

【氏名又は名称】 磯山 弘信

【電話番号】 03-3343-5821

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 176420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】            要約書    1

【包括委任状番号】    0206460

【プルーフの要否】    要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、

上記強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、

上記磁化自由層は、FeCoB 或いは FeCoNiB を含有する強磁性材料から成り、

かつ上記磁化自由層の膜厚が 2 nm 以上 8 nm 以下である

ことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

【請求項 2】 上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求項 1 に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 3】 積層フェリ構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の磁気抵抗効果素子。

【請求項 4】 対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んで成る強磁性トンネル結合を有し、膜面に垂直方向に電流が流れるように設計された磁気抵抗効果素子と、

上記磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備えた磁気メモリ装置であって、

上記強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、

上記磁化自由層は、FeCoB 或いは FeCoNiB を含有する強磁性材料から成り、

かつ上記磁化自由層の膜厚が 2 nm 以上 8 nm 以下である

ことを特徴とする磁気メモリ装置。

【請求項 5】 上記磁気抵抗効果素子は、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求項 4 に記載の磁気メモリ装置。

【請求項 6】 上記磁気抵抗効果素子が、積層フェリ構造を有することを特徴とする請求項 4 に記載の磁気メモリ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を備えて成る磁気メモリ装置に係わる。

【0002】

【従来の技術】

情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要になってきている。

【0003】

不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いた F R A M ( Ferro electric Random Access Memory ) 等が挙げられる。

しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度が  $\mu$  秒のオーダーと遅いという欠点がある。一方、F R A M においては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。

【0004】

これらの欠点がない不揮発性メモリとして注目されているのが、例えば「Wang et al., IEEE Trans. Magn. 33(1997), 4498」に記載されているような、M R A M ( Magnetic Random Access Memory ) と呼ばれる磁気メモリである。この M R A M は、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記録を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既にナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

## 【0005】

このMRAMに用いられる磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果 (Tunnel Magnetoresistance: TMR) 素子は、基本的に強磁性層・トンネルバリア層・強磁性層の積層構造で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

## 【0006】

特にスピバルブ型のTMR素子においては、一方の強磁性層が隣接する反強磁性層と反強磁性的に結合することによって磁化の向きが常に一定とされた磁化固定層とされる。他方の強磁性層は、外部磁場等によって容易に磁化反転する磁化自由層とされる。そして、この磁化自由層が磁気メモリにおける情報記録層となる。

## 【0007】

スピバルブ型のTMR素子において、その抵抗値の変化率は、それぞれの強磁性層のスピ分極率を $P_1$ 、 $P_2$ とすると、下記の式(A)で表される。

$$2P_1P_2 / (1 - P_1P_2) \quad (A)$$

## 【0008】

このように、それぞれのスピ分極率が大きい程、抵抗変化率が大きくなる。強磁性層に用いる材料と、この抵抗変化率の関係については、これまでにFe, Co, Ni等のFe族の強磁性体元素やそれら3種類のうちの合金についての報告がなされている。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、MRAMの基本的な構成は、例えば特開平10-116490号公報に開示されているように、複数のビット書き込み線（いわゆるビット線）と、これら複数のビット書き込み線に直交する複数のワード書き込み線（いわゆるワ

ード線) とを設け、これらビット書き込み線とワード書き込み線との交点に磁気メモリ素子としてTMR素子が配されて成る。そして、このようなMRAMで記録を行う際には、アステロイド特性を利用してTMR素子に対して選択書き込みを行う。

#### 【0010】

MRAMに使用されるビット書き込み線やワード書き込み線には、CuやAlといった半導体で通常使用される導体薄膜が使用され、例えば反転磁界200eの素子に0.25 $\mu$ m線幅の書き込み線で書き込むためには、約2mAの電流が必要であった。書き込み線の厚さが線幅と同じ場合、その際の電流密度は $3.2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> となり、エレクトロマイグレーションによる断線限界値に近い。また、書き込み電流による発熱の問題や、消費電力低減の観点からもこの書き込み電流を低減させる必要がある。

#### 【0011】

MRAMにおける書き込み電流の低減を実現する手法として、TMR素子の保磁力を低減させることが挙げられる。TMR素子の保磁力は、素子の大きさ、形状、膜構成、材料の選択等によって適宜決定されるものである。

しかしながら、例えばMRAMの記録密度の向上を目的としてTMR素子を微細化した場合には、TMR素子の保磁力が上昇するといった不都合が生じる。

従って、MRAMの微細化(高集積化)と書き込み電流の低減とを同時に達成するためには、材料面からTMR素子の保磁力低減を達成する必要がある。

#### 【0012】

また、MRAMにおいてTMR素子の磁気特性が素子毎にばらつくことや、同一素子を繰り返し使用した場合のばらつきが存在すると、アステロイド特性を使用した選択書き込みが困難になるという問題点がある。

従って、TMR素子には、理想的なアステロイド曲線を描かせるための磁気特性も求められる。

理想的なアステロイド曲線を描かせるためには、TMR測定を行った際のR-H(抵抗-磁場)ループにおいてバルクハウゼンノイズ等のノイズがないこと、波形の角型性がよいこと、磁化状態が安定しており保磁力H<sub>c</sub>のばらつきが少な

いことが必要である。

【0013】

ところで、MRAMのTMR素子における情報の読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層の磁気モーメントの向きが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば“1”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“0”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での差電圧により読出しを行う。

従って、素子間の抵抗ばらつきが同じである場合には、TMR比（磁気抵抗変化率）が高いほど有利であり、高速で集積度が高く、エラーレートの低いメモリが実現される。

【0014】

また、強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の基本構造を有するTMR素子にはTMR比のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれてTMR比が減少していくことが知られている。多くの場合にTMR比がバイアス電圧依存性により半減する電圧（ $V_h$ ）で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス電圧依存性も少ない方が読み出しエラーの低減において有効である。

【0015】

従って、MRAMに用いられるTMR素子としては、上述の書き込み特性要件と読み出し特性要件を同時に満足する必要がある。

【0016】

しかしながら、TMR素子の強磁性層の材料を選択する場合に、式（A）のP1及びP2で示されるスピン分極率が大きくなるような合金組成をCo、Fe、Niの強磁性遷移金属元素のみを成分とする材料から選択すると、一般的にTMR素子の保磁力 $H_c$ が増大する傾向にある。

【0017】

例えば、Co75Fe25（原子％）合金等を、磁化自由層（フリー層）即ち情報記録層に用いた場合には、スピン分極率が大きく40％以上の高いTMR比が確保できるが、保磁力 $H_c$ も大きくなる。

## 【 0 0 1 8 】

一方、軟磁性材料として知られるパーマロイと呼ばれるNi<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>（原子%）合金を用いた場合には、保磁力H<sub>c</sub>は低減させることができるものの、上述のCo<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>（原子%）合金と比較してスピン分極率が低いためにTMR比が33%程度まで低下してしまう。

## 【 0 0 1 9 】

さらに、上述の2つの組成の合金の中間の特性を有するCo<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>（原子%）合金を用いると、約37%のTMR比が得られると共に、保磁力H<sub>c</sub>を上述のCo<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>（原子%）合金とNi<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>（原子%）合金との中間程度に抑えられるが、R-Hループ（抵抗-磁場曲線）の角型性が劣り、書き込みを可能とするアステロイド特性が得られない。また、素子毎の磁化自由層の反転磁界が安定しないという問題も発生する。

## 【 0 0 2 0 】

上述した問題の解決のために、本発明においては、良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた書き込み・読み出し特性を有する磁気メモリ装置を提供するものである。

## 【 0 0 2 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であって、強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、磁化自由層はFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層の膜厚が2nm以上8nm以下であるものである。

## 【 0 0 2 2 】

本発明の磁気メモリ装置は、対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んで成る強磁性トンネル結合を有し、膜面に垂直方向に電流が流れるように設計された磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、磁化自由層はFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成

り、かつ磁化自由層の膜厚が2 nm以上8 nm以下であるものである。

【0023】

上述の本発明の磁気抵抗効果素子の構成によれば、磁化自由層はFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層の膜厚が2 nm以上8 nm以下であることにより、磁気抵抗変化率（磁気抵抗比）を向上し、抵抗－磁場曲線の角形性や保磁力のばらつきを改善することが可能になる。

【0024】

上述の本発明の磁気メモリ装置の構成によれば、磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、磁気抵抗効果素子が上記の本発明の磁気抵抗効果素子の構成であることにより、上述のように磁気抵抗比、抵抗－磁場曲線の角形性、保磁力のばらつき等の磁気抵抗効果素子の磁気特性が改善されることから、情報の書き込みや読み出しにおけるエラーを低減することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子であって、強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、磁化自由層はFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層の膜厚が2 nm以上8 nm以下である磁気抵抗効果素子である。

【0026】

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

【0027】

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、積層フェリ構造を有する構成とする。

【0028】

本発明は、対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んで成る強磁性トンネル

結合を有し、膜面に垂直方向に電流が流れるように設計された磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備えた磁気メモリ装置であって、強磁性層の一方が磁化固定層であり、もう一方が磁化自由層であり、磁化自由層はFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層の膜厚が2nm以上8nm以下である磁気メモリ装置である。

## 【0029】

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子は、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

## 【0030】

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有する構成とする。

## 【0031】

まず、本発明の磁気抵抗効果素子の一実施の形態の概略構成図を図1に示す。この図1に示す実施の形態は、本発明をトンネル磁気抵抗効果素子（以下、TMR素子と称する。）に適用した場合を示している。

## 【0032】

このTMR素子1は、シリコン等からなる基板2上に、下地層3と、反強磁性層4と、強磁性層である磁化固定層5と、トンネルバリア層6と、強磁性層である磁化自由層7と、トップコート層8とがこの順に積層されて構成されている。

即ち、強磁性層の一方が磁化固定層5とされ、他方が磁化自由層7とされた、いわゆるスピバルブ型のTMR素子を構成しており、対の強磁性層である磁化固定層5と磁化自由層7とでトンネルバリア層6を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合9を形成している。

そして、磁気メモリ装置等にこのTMR素子1を適用した場合には、磁化自由層7が情報記録層となり、そこに情報が記録される。

## 【0033】

反強磁性層4は、強磁性層の一方である磁化固定層5と反強磁性的に結合する

ことにより、書き込みのための電流磁界によっても磁化固定層 5 の磁化を反転させず、磁化固定層 5 の磁化の向きを常に一定とするための層である。即ち、図 1 に示す TMR 素子 1 においては、他方の強磁性層である磁化自由層 7 だけを外部磁場等によって磁化反転させる。磁化自由層 7 は、TMR 素子 1 を例えば磁気メモリ装置等に適用した場合に情報が記録される層となるため、情報記録層とも称される。

反強磁性層 4 を構成する材料としては、Fe、Ni、Pt、Ir、Rh 等を含む Mn 合金、Co 酸化物、Ni 酸化物等を使用することができる。

#### 【0034】

磁化固定層 5 を構成する強磁性体材料としては、特に限定はないが、鉄、ニッケル、コバルトの 1 種もしくは 2 種以上から成る合金材料を使用することができる。

#### 【0035】

図 1 に示すスピバルブ型の TMR 素子 1 においては、磁化固定層 5 は、反強磁性層 4 と反強磁性的に結合することによって磁化の向きを一定とされる。このため、書き込みの際の電流磁界によっても磁化固定層 5 の磁化は反転しない。

#### 【0036】

トンネルバリア層 6 は、磁化固定層 5 と磁化自由層 7 とを磁氣的に分離するとともに、トンネル電流を流すための層である。

トンネルバリア層 6 を構成する材料としては、例えば Al、Mg、Si、Li、Ca 等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用することができる。

#### 【0037】

このようなトンネルバリア層 6 は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。

また、有機金属と、酸素、オゾン、窒素、ハロゲン、ハロゲン化ガス等を用いる CVD 法によっても得ることができる。

#### 【0038】

本実施の形態においては、特に磁化自由層 7 が CoFeB 或いは CoFeNi

Bを含有する強磁性材料から成る構成とする。

このような構成とすることにより、TMR比（磁気抵抗比）を高くして、保磁力 $H_c$ を低減することが可能になる。また、抵抗－磁場曲線（R－H曲線）の角形性を向上することが可能になる。

#### 【0039】

ここで、磁化自由層が、本発明の範囲内である $Co_{72}Fe_{8}B_{20}$ （原子%）の組成の強磁性材料を含有して成る場合と、 $Co_{90}Fe_{10}$ （原子%）の組成の強磁性材料を含有して成る場合のTMR素子をそれぞれ実際に作製し、これらについて抵抗－外部磁場曲線を測定した結果を図2に示す。図中実線が $Co_{72}Fe_{8}B_{20}$ の場合を示し、図中破線が $Co_{90}Fe_{10}$ の場合を示す。

図2から明らかなように、磁化自由層がFe、Co、Bを含有する強磁性層から成る構成のTMR素子では、磁化自由層がFe及びCoのみを含有する強磁性層から成るTMR素子と比較して、TMR比を高く維持しつつ保磁力 $H_c$ を低減することが可能であることがわかる。また、抵抗－外部磁場曲線（R－H曲線）の角形性が向上すると共に、バルクハウゼンノイズも低減されることがわかる。

従って、本発明によれば、書き込み電流の低減が可能となるばかりでなく、アステロイド曲線の形状も改善されて書き込み特性が向上し、書き込みエラーの低減を図ることが可能となる。

#### 【0040】

尚、 $FeCoB$ 及び $FeCoNiB$ の組成には最適範囲が存在し、特願2002-106926号に記載したように、 $Fe_xCo_yB_z$ （原子%）において、 $5 \leq x \leq 45$ 、 $35 \leq y \leq 85$ 、 $10 \leq z \leq 30$ を満たす範囲とすることが好ましく、また $Fe_aCo_bNi_cB_d$ （原子%）において、 $5 \leq a \leq 45$ 、 $35 \leq b \leq 85$ 、 $0 < c \leq 35$ 、 $10 \leq d \leq 30$ を満たす範囲とすることが好ましい。

#### 【0041】

さらに、本実施の形態においては、磁化自由層7の膜厚を2nm以上8nm以下とする。

このような膜厚範囲とすることにより、TMR比を高くすると共に、磁化自由層7の保磁力のばらつきを低減することができる。磁化自由層7の保磁力のばら

つきを低減するので、磁化自由層 7 の磁化を反転する反転磁界のばらつきを低減することができる。また、磁化自由層 7 の磁化の反転が急峻になる。

【0042】

磁化自由層 7 の膜厚が 2 nm 未満であると、TMR 素子 1 の TMR 比が小さくなってしまふことから、例えば磁気メモリ装置に適用した場合の読み出し特性が悪くなる。

磁化自由層 7 の膜厚が 8 nm を超えていると、磁化自由層 7 の磁化の反転が急峻に起こらなくなる（応答性が悪くなる）ことから、例えば磁気メモリ装置に適用した場合の書き込み動作に不完全性をもたらすことになる。

【0043】

上述の本実施の形態の TMR 素子 1 の構成によれば、磁化自由層 7 が CoFeB 或いは CoFeNiB を含有する強磁性材料から成り、磁化自由層 7 の膜厚が 2 nm 以上 8 nm 以下であることにより、高い TMR 比（磁気抵抗比）が得られ、抵抗-磁場曲線の角形性を改善することができる。また、保磁力  $H_c$  を低減すると共にそのばらつきを抑制して、TMR 素子 1 のアステロイド曲線の形状を改善することができる。さらに、磁化自由層 7 の磁化の反転も急峻に起こるようにすることができる。

【0044】

これにより、例えば多数の TMR 素子を有して成る磁気メモリ装置に TMR 素子 1 を適用した場合に、TMR 素子 1 のアステロイド曲線の形状を改善し、また磁化自由層 7 の磁化反転を急峻にして、書き込み特性を向上することにより、書き込みエラーを低減することができる。

また、TMR 素子を有して成る磁気ヘッドや磁気センサに適用した場合には、反転磁界の設計値からのずれを抑制して、製造歩留まりを向上することや動作不良を防止することが可能になる。

【0045】

尚、本発明においては、図 1 に示すような磁化固定層 5 及び磁化自由層 7 のそれぞれが単層から構成された TMR 素子 1 に限定されない。

例えば図 3 に示すように、磁化固定層 5 が、第 1 の磁化固定層 5 a と第 2 の磁

化固定層 5 b とで非磁性導電体層 5 c を挟み込んでなる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果を得ることができる。

【0046】

図 3 に示す TMR 素子 10 では、第 1 の磁化固定層 5 a が反強磁性層 4 と接しており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第 1 の磁化固定層 5 a は強い一方向の磁気異方性を持つ。また、第 2 の磁化固定層 5 b は、トンネルバリア層 6 を介して磁化自由層 7 と対向し、スピンの向きが磁化自由層 7 と比較され直接 MR 比に関わる強磁性層となるため、参照層とも称される。

【0047】

積層フェリ構造の非磁性導電体層 5 c に用いられる材料としては、例えば Ru、Rh、Ir、Cu、Cr、Au、Ag 等が挙げられる。図 3 の TMR 素子 10 において、その他の層は図 1 に示した TMR 素子 1 とほぼ同様の構成であるため、図 1 と同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

【0048】

この積層フェリ構造を有する TMR 素子 10 においても、磁化自由層 7 が CoFeB 或いは CoFeNiB を含有する強磁性材料から成り、磁化自由層 7 の膜厚が 2 nm 以上 8 nm 以下である構成とすることにより、図 1 に示した TMR 素子 1 と同様に、高い TMR 比（磁気抵抗比）が得られ、抵抗－磁場曲線の角形性を改善することができる。また、保磁力  $H_c$  を低減すると共にそのばらつきを抑制して、TMR 素子 10 のアステロイド曲線の形状を改善することができる。さらに、磁化自由層 7 の磁化の反転も急峻に起こるようにすることができる。

【0049】

尚、上述の実施の形態では、磁気抵抗効果素子として TMR 素子（トンネル磁気抵抗効果素子）1、10 を用いたが、本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗変化を得る構成を有するその他の磁気抵抗効果素子にも適用することができる。

例えば中間層として Cu 等の非磁性導電層を用いた巨大磁気抵抗効果素子（GMR 素子）で、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗効果を得る構成、即ちいわゆる CPP 型の GMR 素子にも本発明を適用することができる。

## 【 0 0 5 0 】

さらに、磁化固定層や反強磁性体の材料、反強磁性体層の有無、磁化固定層側における積層フェリ構造の有無等は、本発明の本質を損なわない限り種々の変形が可能である。

## 【 0 0 5 1 】

上述のようなTMR素子1、10等の磁気抵抗効果素子は、例えばMRAM等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明のTMR素子を用いたMRAMについて、図を参照しながら説明する。

## 【 0 0 5 2 】

本発明のTMR素子を有するクロスポイント型のMRAMアレイを、図4に示す。このMRAMアレイは、複数のワード線WLと、これらワード線WLと直交する複数のビット線BLとを有し、ワード線WLとビット線BLとの交点に本発明のTMR素子が配置されて成るメモリセル11とを有する。即ち、このMRAMアレイでは、3×3のメモリセル11がマトリクス状に配置される。

## 【 0 0 5 3 】

尚、MRAMアレイに用いられるTMR素子としては、図1に示したTMR素子1に限定されず、積層フェリ構造を有する図3に示すTMR素子10等、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、磁化自由層がCoFeB或いはCoFeNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ膜厚が2nm以上8nm以下である構成であればいかなる構成であっても構わない。

## 【 0 0 5 4 】

また、メモリ装置に多数あるメモリセルから1つのメモリセルを取り出して、断面構造を図5に示す。

各メモリセル11は、図5に示すように、例えばシリコン基板12上に、ゲート電極13、ソース領域14及びドレイン領域15からなるトランジスタ16を有する。ゲート電極13は、読み出し用のワード線WL1を構成している。ゲート電極13上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線（前述したワード書き込み線に相当する）WL2が形成されている。トランジスタ16のドレイン領域

15にはコンタクトメタル17が接続され、さらにコンタクトメタル17には下地層18が接続されている。この下地層18上の書き込み用のワード線WL2の上方に対応する位置に、本発明のTMR素子1が形成されている。このTMR素子1上に、ワード線WL1及びWL2と直交するビット線（前述したビット書き込み線に相当する）BLが形成されている。尚、下地膜18は、平面位置の異なるTMR素子1とドレイン領域15との電氣的接続をする役割から、バイパスとも称される。

また、各ワード線WL1、WL2とTMR素子1とを絶縁するための層間絶縁膜19及び絶縁膜20と、全体を保護するパッシベーション膜（図示せず）等を有して成る。

#### 【0055】

このMRAMは、磁化自由層7がCoFeB或いはCoFeNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層7の膜厚が上述した特定範囲内である構成とされたTMR素子1を用いているので、TMR出力に極めて優れ、メモリ動作の安定性が飛躍的に向上する。また、抵抗-磁場曲線（R-H曲線）においてノイズが低減し、保磁力が均一になりアステロイド特性が向上するので、書き込みエラーの低減を図ることができる。さらに、磁化自由層7の磁化反転が急峻となるので、書き込み動作が完全になされる。

即ち読み出し特性及び書き込み特性を同時に満足することができる。

#### 【0056】

##### （実施例）

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

尚、図5に示したように、MRAMにはTMR素子1以外にスイッチング用のトランジスタ16が存在するが、本実施例ではTMR特性を調べるために、図6及び図7に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより特性の測定・評価を行った。

そして、磁化自由層にFeCoB或いはFeCoNiBを用いた場合に、その膜厚がTMR比や磁気特性に及ぼす効果について検討した。

## 【0057】

図6に平面図、図7に図6のA-Aにおける断面図をそれぞれ示すように、特性評価用素子TEG (Test Element Group) として、基板21上にワード線WLとビット線BLとが直交して配置され、これらワード線WLとビット線BLとの交差する部分にTMR素子22が形成された構造を作製した。このTEGは、TMR素子22が楕円形状であり、ワード線WL及びビット線BLの両端にそれぞれ端子パッド23、24が形成され、ワード線WLとビット線BLとを $Al_2O_3$ から成る絶縁膜25、26によって互いに電氣的に絶縁した構成となっている。

尚、楕円形状のTMR素子22は、短軸 $0.6\mu m$ ×長軸 $1.2\mu m$ 、短軸 $0.8\mu m$ ×長軸 $1.6\mu m$ 、短軸 $2.0\mu m$ ×長軸 $4.0\mu m$ 、の3種類の寸法のものを作製した。

## 【0058】

具体的には、次のようにして図6及び図7に示すTEGを作製した。

まず、表面に熱酸化膜（厚さ $2\mu m$ ）が形成された厚さ $0.6mm$ のシリコンから成る基板21を用意した。

次に、この基板21上にワード線の材料を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分をArプラズマにより選択的にエッチングし、ワード線WLを形成した。このとき、ワード線WL以外の領域は、基板21の深さ $5nm$ までエッチングした。

その後、ワード線WLを覆って絶縁膜26を形成し、表面を平坦化した。

## 【0059】

続いて、下記の層構成(1)からなるTMR素子22を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。層構成(1)は、／の左側が基板側となっており、()内は膜厚を示す。

$Ta(3nm) / PtMn(30nm) / CoFe(3nm) / Ru(0.8nm) / CoFe(2.5nm) / Al(1nm) - O_x / FeCoB(tnm) / Ta(5nm) - (1)$

## 【0060】

尚、上記の層構成(1)のうち、磁化自由層を構成するFeCoBの組成をFe<sub>8</sub>Co<sub>72</sub>B<sub>20</sub>(原子%)もしくはFe<sub>20</sub>Co<sub>60</sub>B<sub>20</sub>(原子%)とした。

また、各CoFe膜の組成を、Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(原子%)とした。

#### 【0061】

トンネルバリア層6のAl-O<sub>x</sub>膜は、まず金属Al膜をDCスパッタ法により1nm堆積させ、その後酸素/アルゴンの流量比を1:1とし、チャンバース圧を0.1mTorrとし、ICP(誘導結合プラズマ)からのプラズマにより金属Al膜をプラズマ酸化させることにより形成した。酸化時間はICPプラズマ出力に依存するが、本実施例では30秒とした。

#### 【0062】

また、トンネルバリア層6のAl-O<sub>x</sub>膜以外の膜は、DCマグネトロンスパッタ法で成膜した。

#### 【0063】

次に、磁場中熱処理炉にて、10kOeの磁界中、265℃で、4時間の熱処理を行い、反強磁性層であるPtMn層の規則化熱処理を行い、強磁性トンネル接合9を形成した。

続いて、TMR素子22及びその下の絶縁膜26をパターニングして、図6に示す平面パターンを有するTMR素子22を形成した。

さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタすることにより、厚さ100nm程度の絶縁層25を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線BL及び端子パッド24を形成し、図6及び図7に示したTEGを得た。

#### 【0064】

作製されたサンプルのTEGについて、下記のようにしてR-H曲線の測定を行って、さらにR-H曲線から、TMR比、保磁力及びそのばらつきと角形比を求めた。

#### 【0065】

##### (R-H曲線の測定)

通常のMRAM等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁気抵抗効果素子

を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例では、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化させることにより、抵抗値の測定を行った。即ち、まずTMR素子22の磁化自由層を磁化反転させるための外部磁界（反転磁界）を磁化自由層の磁化容易軸に対して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、1000eとした。

#### 【0066】

次に、磁化自由層の磁化容易軸の一方側から見て-1000eから+1000eまで掃引すると同時に、ワード線WLの端子パッド23とビット線BLの端子パッド24とにかかるバイアス電圧が100mVとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの各外部磁界に対する抵抗値を測定してR-H曲線を得た。

#### 【0067】

(TMR比)

磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態にあって抵抗が高い状態の抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態にあって抵抗が低い状態の抵抗値を測定し、これらからTMR比（磁気抵抗変化率）を求めた。

尚、良好な読み出し特性を得るといった観点から、このTMR比は45%以上であることが好ましい。

#### 【0068】

(保磁力H<sub>c</sub>のばらつき)

上記の測定方法によりR-H曲線を測定し、R-H曲線から、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値との平均値を求め、この平均値の抵抗値が得られるときの外部磁界の値を保磁力H<sub>c</sub>とした。この保磁力H<sub>c</sub>を、ウェハ内の全素子（TEG）に対して行い、これらの平均値と標準偏差σを求めた。そして、σ／（H<sub>c</sub>の平均値）を保磁力H<sub>c</sub>のばらつきの値とした。

尚、書き込み特性の向上を図るといった観点から、保磁力H<sub>c</sub>のばらつきは、10%以下であることが好ましい。

## 【0069】

まず、磁化自由層の組成が $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}\text{B}_{20}$ （原子%）、TMR素子22のサイズが $0.8 \times 1.6 \mu\text{m}^2$ であり、磁化自由層の膜厚 $t$ を1.5 nm、3 nm、10 nmと変えたときにおける、抵抗-磁場曲線（R-H曲線）を図8に示す。尚、縦軸は抵抗値の代わりに、トンネル磁気効果（TMR）により抵抗が変化した割合（%）を示している。

## 【0070】

図8に示すように、磁化自由層の膜厚 $t = 3 \text{ nm}$ の場合には、高いTMR比と急峻な磁化反転が実現されている。尚、図示しないが、磁化自由層の膜厚 $t$ が $2 \text{ nm} \leq t \leq 8 \text{ nm}$ の範囲内である場合には、このような理想的なR-H曲線が観測された。

また、磁化自由層が2 nmよりも薄い場合、例えば $t = 1.5 \text{ nm}$ では、TMR比が20%に減少してしまっている。これは、磁化自由層が磁化を十分に保持できていないためである。

さらに、磁化自由層が8 nmよりも厚い場合、例えば $t = 10 \text{ nm}$ では、TMR比は高い値を維持するものの、磁化の反転が2ステップで起こっていて、2回目の反転は非常に緩やかであることがわかる。

MRAM等の磁気メモリ装置においては、選択書き込みを行うために磁化が急峻に反転することが必要であり、この点を考慮すると、磁化自由層を8 nmよりも厚くすることは不都合であることがわかる。

## 【0071】

続いて、磁化自由層の組成を $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}\text{B}_{20}$ （原子%）として、磁化自由層の膜厚 $t$ を1.5 nm、2 nm、2.5 nm、3 nm、4 nm、6 nm、8 nm、10 nmと変えた場合の磁化自由層の膜厚と、TMR比、保磁力 $H_c$ の平均、保磁力 $H_c$ のばらつきとの関係を、それぞれ図9A、図9B、図9Cに示す。

また、磁化自由層の組成を $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{60}\text{B}_{20}$ （原子%）として、図9A～図9Cと同様に磁化自由層の膜厚 $t$ を変えた場合の磁化自由層の膜厚と、TMR比、保磁力 $H_c$ の平均、及び保磁力 $H_c$ のばらつきとの関係を、それぞれ図1

0 A、図 1 0 B、図 1 0 C に示す。

【 0 0 7 2 】

図 9 A 及び図 1 0 A より、いずれの組成の場合も、TMR 比は磁化自由層の膜厚が 2 n m 以上である場合に 4 5 % 以上と実用に耐えうる値を示した。磁化自由層の膜厚を 3 n m 程度としたとき、F e 8 C o 7 2 B 2 0 (原子%) で 5 4 %、F e 2 0 C o 6 0 B 2 0 (原子%) で 5 7 % の値にそれぞれ飽和する。

【 0 0 7 3 】

図 9 B 及び図 1 0 B より、保磁力  $H_c$  (平均値) は、磁化自由層の膜厚が 2 n m ~ 3 n m の範囲のときには、膜厚とともに単調に増加する。この範囲においては、必要な保磁力  $H_c$  を得るために磁化自由層の膜厚を調整することが可能である。TMR 比と同様に、磁化自由層の膜厚が 3 n m 以上となると反転磁界  $H_c$  はほとんど増加しない。

ただし、上述したように、磁化自由層の膜厚が 8 n m よりも厚い場合は、磁化反転は急峻ではないことに注意する必要がある。

【 0 0 7 4 】

さらに、図 9 C 及び図 1 0 C より、保磁力  $H_c$  のばらつきをみると、素子サイズにもよるが、微細な素子 (各図の ■ 印) では磁化自由層の膜厚が 4 n m 程度で極小を持つことがわかる。そして、磁化自由層の膜厚が 2 n m 未満もしくは 8 n m を超えると、保磁力ばらつきが急激に増加することがわかる。

【 0 0 7 5 】

以上の結果から、磁化自由層の膜厚を 2 n m 以上 8 n m 以下とすることにより、TMR 素子 2 2 の磁気特性が良好になることがわかり、従って MRAM 等の磁気メモリ装置に適用した場合に書き込み特性及び読み出し特性が大きく改善されることが明らかとなった。

【 0 0 7 6 】

尚、本実施例では磁化自由層に F e C o B を用いた場合であったが、磁化自由層に F e C o N i B を用いた場合にも同様に、磁化自由層の膜厚を 2 n m 以上 8 n m 以下とすることにより、TMR 素子 2 2 の磁気特性が良好になり、MRAM 等の磁気メモリ装置に適用した場合に書き込み特性及び読み出し特性が大きく改

善される。

【0077】

尚、本発明の磁気抵抗効果素子（TMR素子等）は、前述した磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド及びこの磁気ヘッドを搭載したハードディスクドライブや磁気センサ、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話を始めとする各種電子機器、電子機器等に適用することができる。

【0078】

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

【0079】

【発明の効果】

上述の本発明の磁気抵抗効果素子によれば、磁気抵抗変化率（磁気抵抗比）を向上し、抵抗－磁場曲線の角形性を向上すると共に磁化反転の急峻性を改善し、保磁力のばらつきを改善することが可能になる。

従って、良好な磁気特性を安定して有する磁気抵抗効果素子を構成することができる。

これにより、磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した場合に、書き込みエラーや読み出しエラーを低減することができ、優れた書き込み特性及び読み出し特性が得られる。

【0080】

また、本発明の磁気メモリ装置によれば、書き込みエラーや読み出しエラーが非常に少なく、優れた書き込み特性及び読み出し特性を有し、安定して動作する磁気メモリ装置を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態のTMR素子の概略構成図である。

【図2】

磁化自由層にCoFeBを用いた場合とCoFeを用いた場合でTMR素子の抵抗－外部磁場曲線を比較した図である。

【図 3】

積層フェリ構造を有する TMR 素子の概略構成図である。

【図 4】

本発明の TMR 素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型 MRAM アレイの要部を示す概略構成図である。

【図 5】

図 4 に示すメモリセルの拡大断面図である。

【図 6】

TMR 素子の評価用の TEG の平面図である。

【図 7】

図 6 の A - A における断面図である。

【図 8】

磁化自由層の膜厚を変えたときの抵抗 - 磁場曲線を示す図である。

【図 9】

磁化自由層に  $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}\text{B}_{20}$  を用いた場合の膜厚と磁気特性の関係を示した図である。

A 磁化自由層の膜厚と TMR 比との関係を示す図である。

B 磁化自由層の膜厚と保磁力との関係を示す図である。

C 磁化自由層の膜厚と保磁力ばらつきとの関係を示す図である。

【図 10】

磁化自由層に  $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  を用いた場合の膜厚と磁気特性の関係を示した図である。

A 磁化自由層の膜厚と TMR 比との関係を示す図である。

B 磁化自由層の膜厚と保磁力との関係を示す図である。

C 磁化自由層の膜厚と保磁力ばらつきとの関係を示す図である。

【符号の説明】

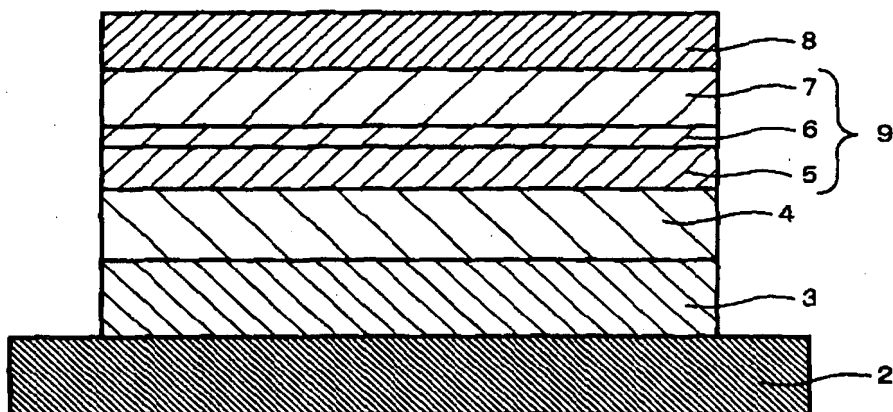
- 1, 10, 22 トンネル磁気抵抗効果素子 (TMR 素子)、2, 21 基板、  
3 下地層、4 反強磁性層、5 磁化固定層、5 a 第 1 の磁化固定層、5 b  
第 2 の磁化固定層 (参照層)、5 c 非磁性導電体層、6 トンネルバリア層

、 7 磁化自由層、 9 強磁性トンネル接合、 1 1 メモリセル、 2 3, 2 4  
パッド、 W L, W L 1, W L 2 ワード線、 B L ビット線

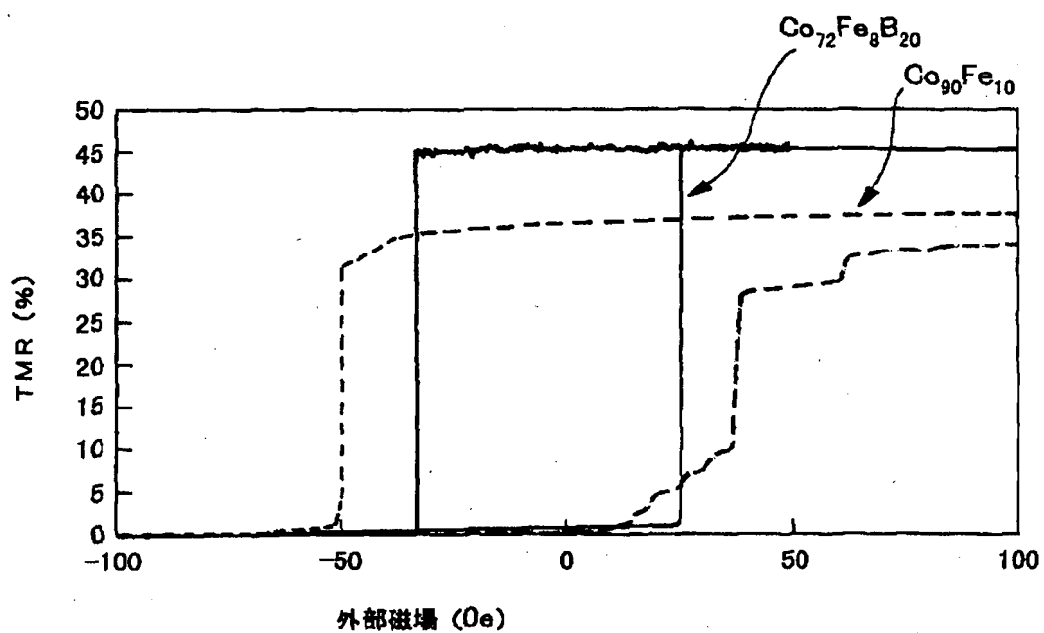
【書類名】 図面

【図1】

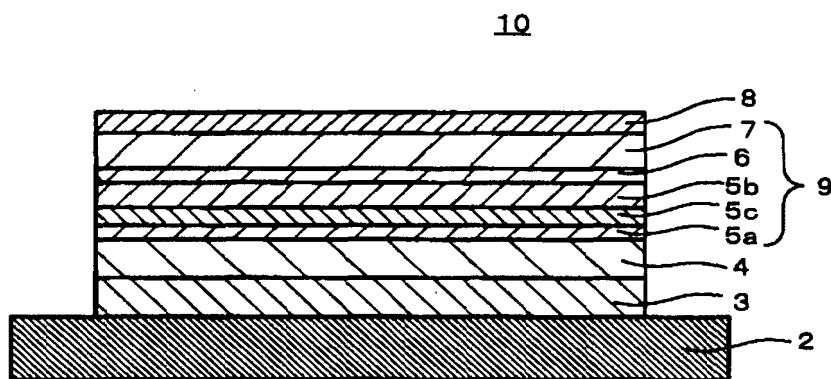
1



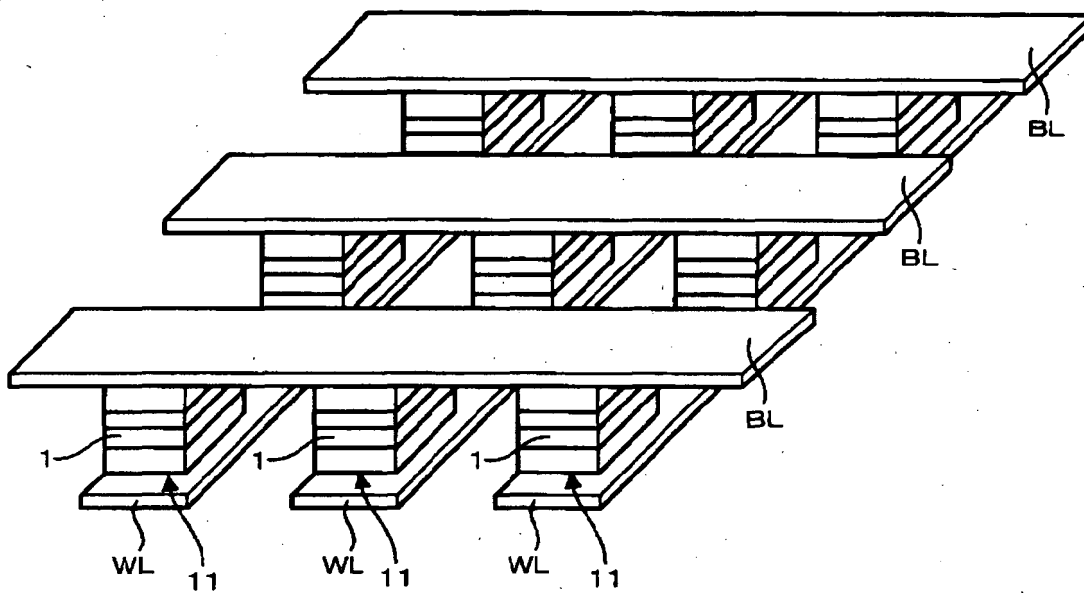
【図2】



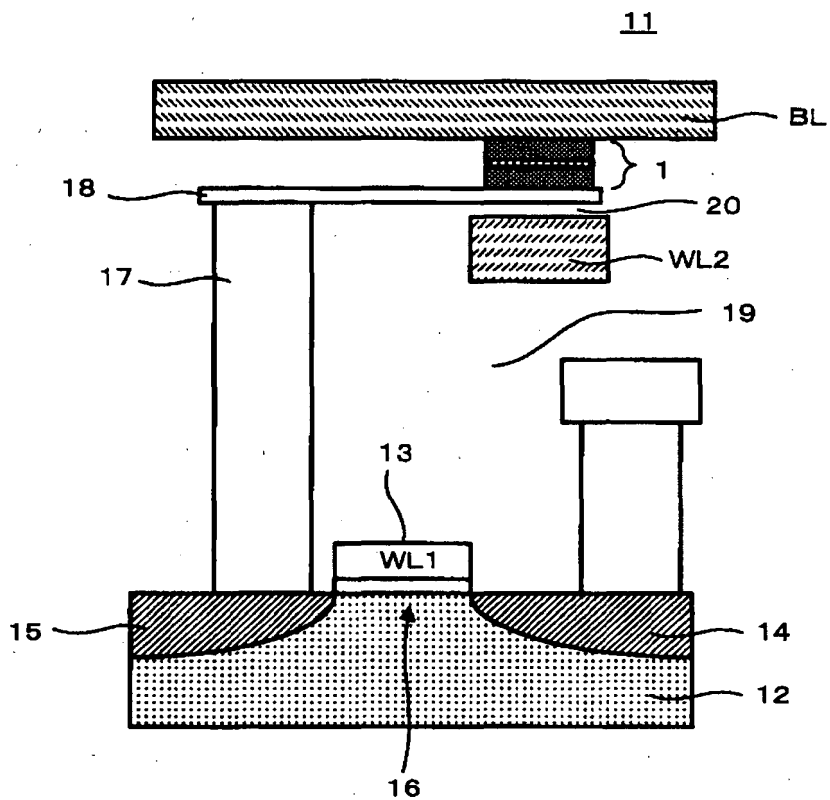
【図3】



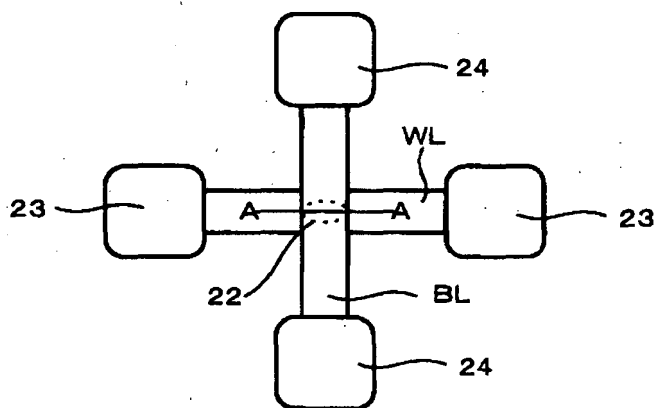
【図4】



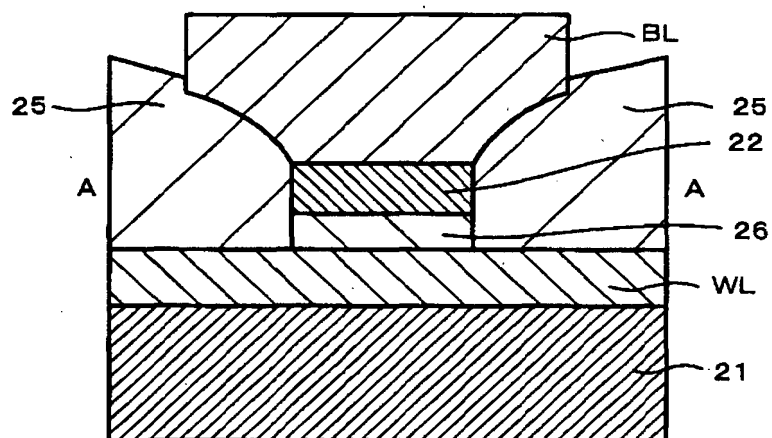
【図5】



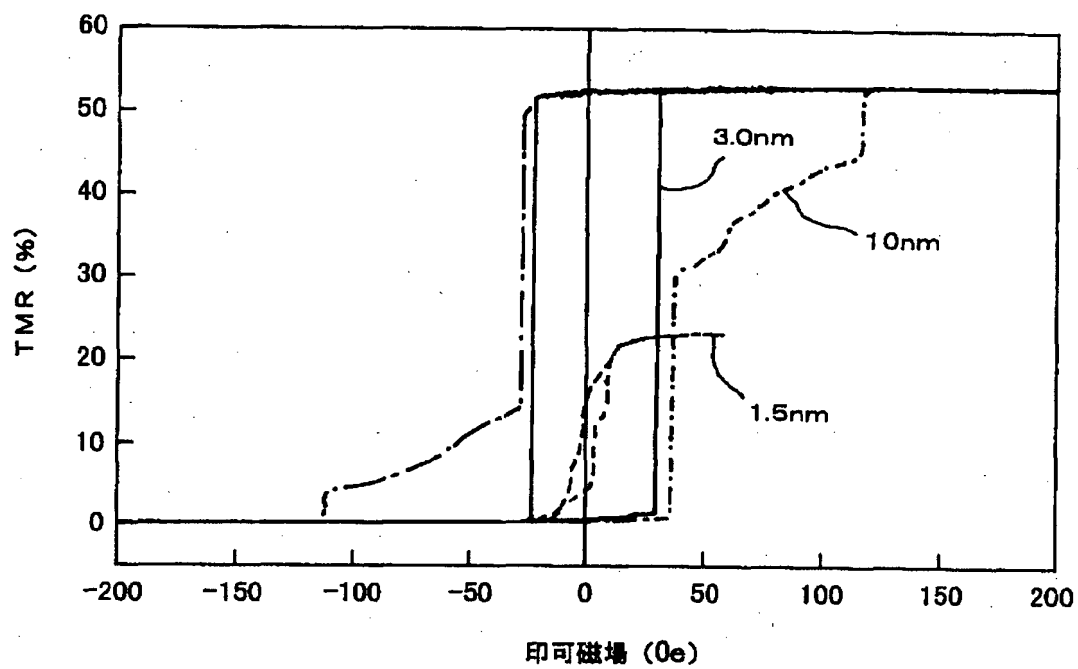
【図6】



【図 7】

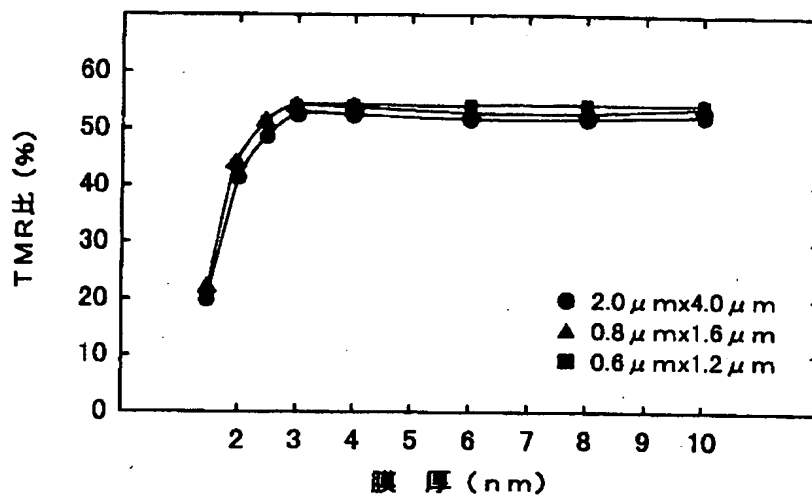


【図 8】

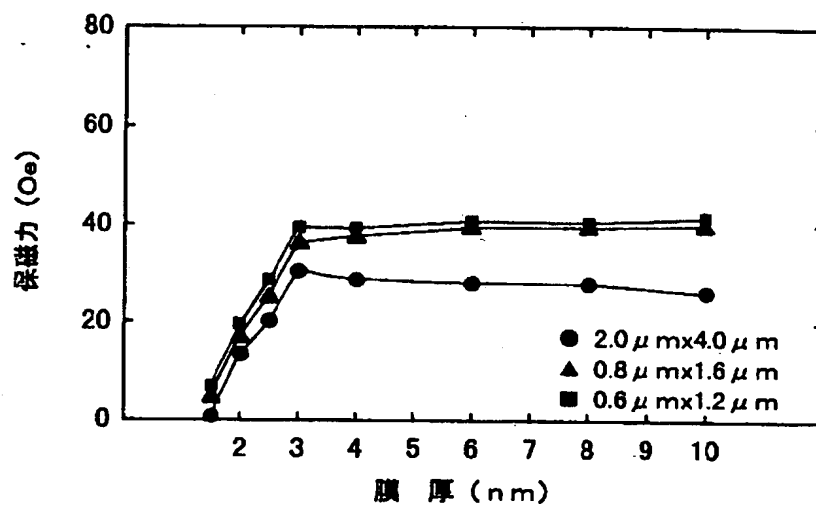


【図 9】

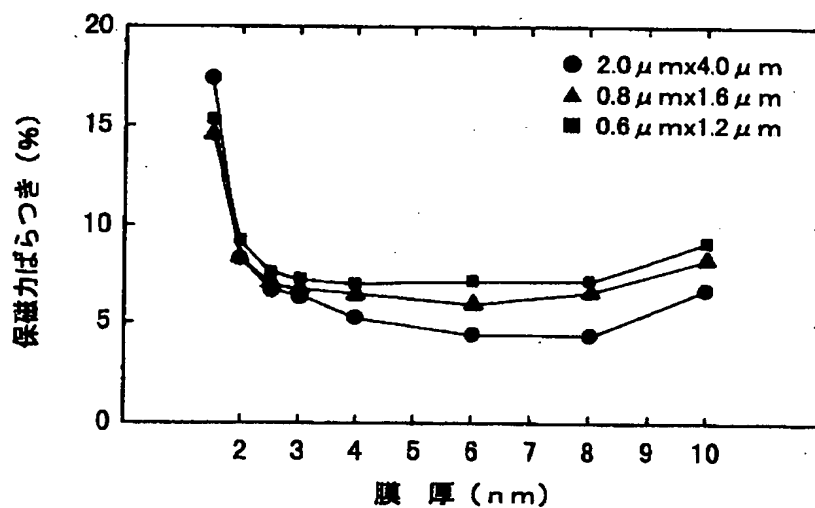
A



B

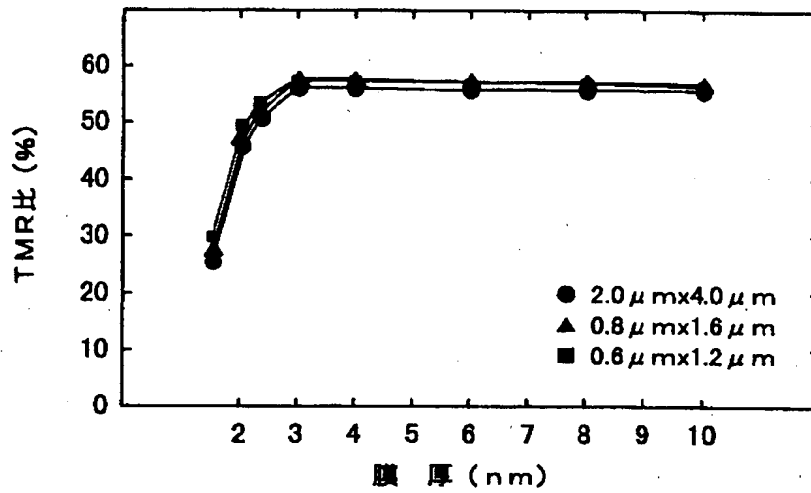


C

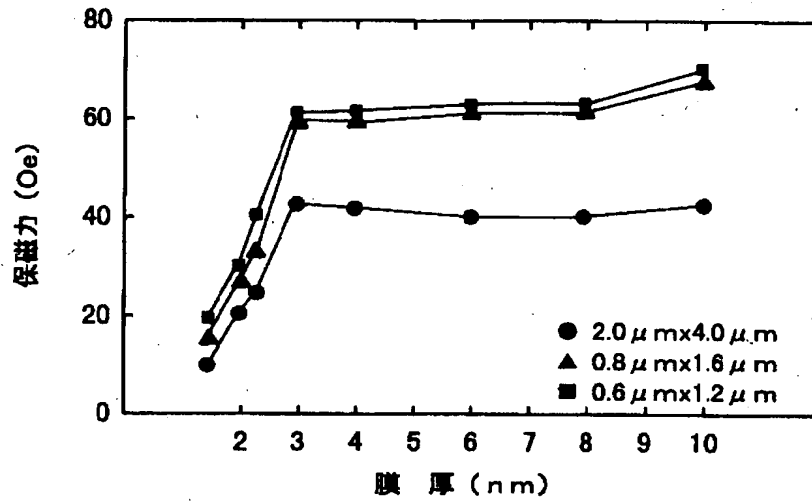


【図10】

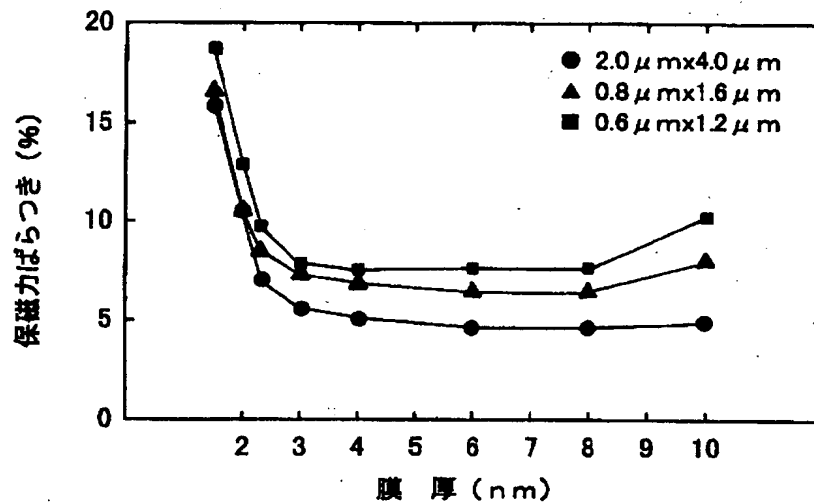
A



B



C



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な磁気特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた書き込み・読み出し特性を有する磁気メモリ装置を提供する。

【解決手段】 対の強磁性層（磁化固定層5と磁化自由層7）が中間層6を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であり、磁化自由層7がFeCoB或いはFeCoNiBを含有する強磁性材料から成り、かつ磁化自由層7の膜厚が2nm以上8nm以下である磁気抵抗効果素子1、並びにこの磁気抵抗効果素子1と磁気抵抗効果素子1を厚み方向に挟むビット線及びワード線とを備えた磁気メモリ装置を構成する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-186791
受付番号	50200937655
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成14年 6月27日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100122884
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル 信友国際特許事務所

【氏名又は名称】	角田 芳末
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100113516
【住所又は居所】	東京都新宿区西新宿1丁目8番1号 新宿ビル 松隈特許事務所

【氏名又は名称】	磯山 弘信
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社